

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01240581 A**

(43) Date of publication of application: **26.09.89**

(51) Int. Cl

**C09D 3/82  
B29C 39/12  
C09D 3/82  
II C08F 2/44  
C08F230/08  
B29L 9:00**

(21) Application number: **63067794**

(22) Date of filing: **22.03.88**

(71) Applicant: **KYOWA GAS CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **CHATANI MICHIO  
SHIMAZAKI MASARU  
EBE SHINJI**

**(54) COATING COMPOUND AND MOLDED ARTICLE  
OF SYNTHETIC RESIN HAVING SCRATCHING  
RESISTANCE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the present composition providing molded articles of synthetic resin with excellent weather resistance and wear resistance, free from reduction in scratching resistance and in adhesion after exposure, comprising a hydrolyzate of (meth)acryloxy group-containing alkoxy silane, silica sol, etc. and solvent.

CONSTITUTION: The aimed composition which consists of (A) 2-40wt.% (calculated as solid content) of (meth)acryloxy group-containing alkoxy silane, (B) 10-80wt.% hydrolyzate of another alkoxy silane, (C) 10-70wt.% silica sol and (D) a solvent containing at least one of 0.25-1.5pt.wt. Carbitol acetate or diacetone alcohol based on 1pt.wt. solid content obtained by drying under heating or 0.015-0.6pt.wt. methacrylic acid and improves adhesivity between a thin film formed on the inner surface of a mold and the mold.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平1-240581

⑬ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	府内整理番号	⑭ 公開 平成1年(1989)9月26日
C 09 D 3/82	P D Q	A-7038-4 J	
B 29 C 39/12		7722-4 F	
C 09 D 3/82	P E A	B-7038-4 J	
// C 08 F 2/44	M C Q	8215-4 J	
230/08	M N U	8620-4 J	
B 29 L 9:00		4 F 番査請求 未請求 請求項の数 5 (全10頁)	

⑮ 発明の名称 コーティング組成物および耐擦傷性合成樹脂成形品

⑯ 特願 昭63-67794

⑰ 出願 昭63(1988)3月22日

⑱ 発明者 茶谷道夫 新潟県北蒲原郡中条町協和町4-7 協和ガス化学工業株式会社中条工場内

⑲ 発明者 島崎勝 新潟県北蒲原郡中条町協和町4-7 協和ガス化学工業株式会社中条工場内

⑳ 発明者 江部真二 新潟県北蒲原郡中条町協和町4-7 協和ガス化学工業株式会社中条工場内

㉑ 出願人 協和ガス化学工業株式会社 東京都中央区日本橋3-8-2

## 明細書

## 1. 発明の名称

コーティング組成物および耐擦傷性合成樹脂成形品

## 2. 特許請求の範囲

(1) 固形分換算で (A) (メタ) アクリロキシ基含有アルコキシシランの加水分解物 2 ~ 40 重量%、(B) その他のアルコキシシランの加水分解物 10 ~ 88 重量%、(C) シリカゾル 10 ~ 70 重量% の固形分原料と溶剤となりなり、該溶剤中に加熱乾燥により得られる固形分に対し 0.25 ~ 1.5 重量倍量のカルビトールアセテート若しくはジアセトンアルコール、または 0.015 ~ 0.6 重量倍量のメタクリル酸の少なくとも 1 つを含有することを特徴とするコーティング組成物。

(2) コーティング組成物が鋳型内面に塗布され、あらかじめ加熱乾燥されて薄膜を形成したの

ち、鋳型内で基材樹脂原料を重合することにより合成樹脂成形品表面に被膜を形成する型塗布用として用いられる特許請求の範囲第1項に記載のコーティング組成物。

(3) 特許請求の範囲第1項に記載のコーティング組成物を鋳型の少なくとも一内面に塗布し、あらかじめ加熱乾燥して薄膜を形成したのち、基材樹脂原料を鋳型に注入し、重合を行って形成される少なくとも一表面が上記コーティング組成物由来の硬化膜により被覆されていることを特徴とする耐擦傷性合成樹脂成形品。

(4) 硬化膜は 0.003 ~ 0.1 mm の厚さを有するものである特許請求の範囲第3項に記載の合成樹脂成形品。

(5) 基材は、アクリル系樹脂、アリルジグリコールカーボネート樹脂またはスチレン系樹脂である特許請求の範囲第3項に記載の合成樹脂成形品。

3. 発明の詳細な説明  
(産業上の利用分野)

本発明は、合成樹脂成形品の表面硬度、耐摩耗性などの表面特性を向上させるための密着性、耐候性、外観等に優れた被膜を形成するコーティング組成物、及び該コーティング組成物に由来する被膜を表面に形成してなる耐擦傷性合成樹脂成形品に関するものである。

#### (従来の技術)

現在、ガラス、金属、木等の従来からの材質を使用した成形品に代わり、多くの合成樹脂成形品が市販されており、これらは多くの優れた性質を有している。しかしながら、合成樹脂成形品は、一般に耐摩耗性が充分ではなく、この点が改良されれば更に多くの発展が期待される。

さて、これらの合成樹脂成形品の耐摩耗性向上法としては、種々のものが開発されているが、その表面に他の硬い凹凸のない平滑な耐摩耗性薄膜を何らかの方法で付着させることができ、合成樹脂の本来有する優れた諸性質を損うことなく改良できる最も有効な方法であると考えられている。

このような方法の一つとして、製造工程の簡略

断下で薄膜を重合硬化させた後フィルムのみを剥離し、その後基材樹脂原料を注入する方法（特公昭47-13, 417号、特公昭49-36, 829号）が提唱され、さらに架橋性重合物を1分子中に少なくとも3個のアクリロイルオキシ基および／またはメタアクリロイルオキシ基を有しつつ各アクリロイルオキシ基および／またはメタアクリロイルオキシ基間が飽和炭化水素基で結合された化合物単独または該化合物を30%以上含有する他の重合可能な化合物との混合物へと変更し（特公昭49-22, 951号）、また薄膜の重合硬化がある程度進行した後は、フィルムを剥離し（あるいは不活性基体雰囲気下を解除し）て重合硬化する（特公昭54-14, 617号、特公昭54-14, 618号）などの改良が加えられている。しかしながら、これらの方法は、操作が煩雑であるばかりでなく、薄膜の素材が満足できるものではないために、曝露後の耐擦傷性の低下密着性の低下は避けがたく、得られる合成樹脂の最終製品は、耐摩耗性にムラのあるものとなりや

化もあわせて行なうことを目的として、鋳型にアリルメタクリレート、エチレンジメタクリレート等の架橋性单量体とその重合開始剤との混合物を塗布した後、これにあらかじめ製造された基材樹脂を密着させ加熱する方法（特公昭37-9, 827号）があるが、基材樹脂を架橋剤と重合開始剤との混合物に密着させる際に気泡が入り易く、その気泡を除去することが困難であり、工業化するには操作上難しい問題を含んでいる。また、アルカンジオールのジメタクリレートあるいはエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート等の架橋性单量体とその重合開始剤の混合物を鋳型に塗布し乾燥して薄膜を形成させ、その後基材樹脂原料をその鋳型に注入して重合を行なう方法（特公昭35-17, 487号）があるが、この方法では薄膜が充分に重合していないために、薄膜が樹脂原料に膨潤または溶解しやすく、そのため表面薄膜と基材との界面に線状のクラックが生じやすい。このため薄膜と親和性のないフィルムを密着させ酸素遮

すい欠点を有している。

一方、耐候性に優れているといわれるオルガノポリシロキサン系コーティング組成物での同様な方法においても、耐擦傷性および耐候性の優れた表面を有する合成樹脂成形品は得られていない。すなわち白化、ヒケなどの表面欠点のない外観良好で密着性が十分な耐摩耗性のすぐれた表面を有する合成樹脂成形品が得られていない。

#### (発明が解決しようとする課題)

従って、本発明の目的は、簡便な処理工程により耐擦傷性、耐候性、密着性および外観等に優れた表面を有する合成樹脂成形品をえ得る新規なコーティング組成物および該コーティング組成物を使用してなる耐擦傷性合成樹脂成形品を提供することにある。詳しく述べると曝露後の耐擦傷性の低下、密着性の低下がなく耐候性に優れた耐摩耗性にムラのない合成樹脂成形品をえ得る新規な型塗布用コーティング組成物および該コーティング組成物を使用してなる合成樹脂成形品を提供することを目的とする。

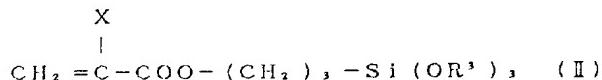
## (課題を解決するための手段)

上記諸目的は、固形分換算で(A) (メタ)アクリロキシ基含有アルコキシシランの加水分解物2~40重量%、(B) その他のアルコキシシランの加水分解物10~88重量%、(C) シリカゲル10~70重量%の固形分原料と溶剤となり、該溶剤中に加熱乾燥により得られる固形分に対し0.25~1.5重量倍量のカルビトールアセテート若しくはジアセトンアルコール、または0.015~0.6重量倍量のメタクリル酸の少なくとも1つを含有することを特徴とするコーティング組成物を調製し、該コーティング組成物を鋳型の少なくとも一内面に塗布し、あらかじめ加熱乾燥して薄膜を形成したのち、基材樹脂原料を鋳型に注入して重合することにより形成される少なくとも一表面が上記コーティング組成物由來の硬化膜により被覆されていることを特徴とする合成樹脂成形品を得ることにより達成される。

## (作用)

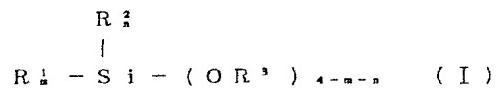
以下、本発明をより詳細に説明する。

物などがある。一般式(I)で表わされる化合物としては、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチル(メチル)ジメトキシシラン、 $\beta$ -メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -メタクリロキシエチル(メチル)ジメトキシシラン、 $\beta$ -メタクリロキシエチル(エチル)ジメトキシシラン、 $\alpha$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -メタクリロキシプロピル(メチル)ジメトキシシラン、 $\alpha$ -メタクリロキシプロピル(ビニル)ジメトキシシラン、 $\alpha$ -メタクリロキシプロピルトリ(メトキシエトキシ)シラン、 $\delta$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\delta$ -メタクリロキシプロピル(ジメチル)メトキシシラン、並びに「メタクリロキシ基」がアクリロキシ基である上記化合物などがあげられる。これらの化合物のうち次の一般式(II)で示される化合物が本発明において好ましく使用される。



なお、本発明において、コーティング組成物を加熱乾燥する事により形成される硬化膜を固形分と定義し、加熱乾燥前のコーティング組成物に含まれる固形分前駆体を固形分原料と定義する。

本発明のコーティング組成物を構成する(A)成分である(メタ)アクリロキシ基含有アルコキシシランの加水分解物としては、一般式I、



(但し、式中R<sup>1</sup>はアクリロキシ基またはメタクリロキシ基で置換された炭素数1~4、好ましくは3~4の同じまたは異なるアルキルであり、R<sup>2</sup>は炭素数1~8、好ましくは1~6の同じまたは異なるアルキル、アルケニル、フェニルであり、R<sup>3</sup>は炭素数1~5、好ましくは1~4の同じまたは異なるアルキル、アルコキシアルキルであり、またnは0~2、好ましくは0~1の整数、mは1~3、好ましくは1~2の整数でありかつm+n≤3である。)で表わされる化合物の加水分解

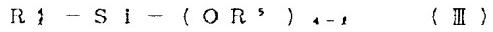
(但し、式中Xは水素またはメチル基であり、R<sup>3</sup>は炭素数1~5、好ましくは1~4の同じまたは異なるアルキル基またはアルコキシアルキル基である。)

(メタ)アクリロキシ基含有アルコキシシランの加水分解物は、上記のような(メタ)アクリロキシ基含有アルコキシシランのアルコキシ基あるいはアルコキシアルコキシ基の一部または全部が水酸基に置換されたものおよび置換された水酸基同志が一部結合したものを持んでいる。これらの加水分解物は、公知のように、例えば純水または塩酸などの酸性水溶液を添加、攪拌することによって製造される。

このような(メタ)アクリロキシ基含有アルコキシシランの加水分解物は、単独あるいは2種以上を組合せて用いてもよい。しかして(メタ)アクリロキシ基含有アルコキシシランの加水分解物は、固形分換算で、すなわち本発明のコーティング組成物を加熱乾燥して得られる固形分の中に該化合物に由来する部分が2~40重量%、好ま

しくは3～35重量%含まれることに相当する量だけ含まれる。2重量%未満であると、表面薄膜と基材樹脂原料との密着性が十分なものとはならず、一方、40重量%を超える場合には、基材原料と鋳型との剥離不良が発生し外観の良好な成形品が得られない虞れがある。

また(B)成分であるその他のアルコキシランの加水分解物としては、例えば一般式(Ⅲ)



(但し式中R<sup>1</sup>は、炭素数1～6の同じまたは異なるアルキル、シクロアルキル、アルケニル、フェニルあるいはこれらのハロゲン、アミノ、エポキシ、グリシド、グリシジル、メルカブトなどの置換体であり、R<sup>5</sup>は炭素数1～5、好ましくは1～4の同じまたは異なるアルキル、アルコキシアルキルであり、またnは0～3の整数である。)で表わされる化合物の加水分解物がある。一般式(Ⅲ)で表される化合物としては、具体的には、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、テトラメト

ルプロビルトリエトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルプロビルトリメトキシシランなどが含まれる。

(B)成分であるその他のアルコキシランの加水分解物は(A)成分の場合と同様上記のごときアルコキシランのアルコキシ基あるいはアルコキシアルコキシ基の一部または全部が水酸基に置換されたものおよび置換された水酸基同志が一部縮合したものを含んでいる。これらの加水分解物は公知のように、例えば純水または塩酸などの酸性水溶液を添加、攪拌することによって製造される。

このようなその他のアルコキシランの加水分解物は、単独あるいは2種以上を組合せて用いてもよい。しかしてその他のアルコキシランの加水分解物は、固形分換算で本発明のコーティング組成物の10～88重量%、好ましくは15～70重量%含まれる。すなわち、10重量%未満であると、基材樹脂と鋳型との剥離不良が発生し、外観の良好な成形品が得られず、一方、88重量

キシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、シフェニルジエトキシシラン、フェニル(メチル)ジエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニル(メチル)トリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ア-クロロプロビルトリメトキシシラン、ア-ア-ア-トリフルオロプロビルトリメトキシシラン、ア-メルカブトプロビルトリメトキシシラン、ア-アミノプロビルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-ア-アミノプロビルトリメトキシシラン、N-ビス(β-ヒドロキシエチル)-ア-アミノプロビルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-ア-アミノプロビル(メチル)ジメトキシシラン、ア-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、ア-グリシドキシプロビルトリエトキシシラン、ア-グリシドキシプロビル(メトキシエトキシ)シラン、ア-グリシジ

%を超えると表面薄膜と基材樹脂原料との密着性が十分なものとはならない虞れがある。

また(C)成分であるシリカゾルとは、分散媒、たとえば水またはアルコールなどの有機分散媒に無水ケイ酸の微粒子、好ましくは粒径1～100ミリミクロンの微粒子を分散させたコロイド溶液であり、周知の方法で製造され市販されているものである。なおシリカゾルにおける固形分は、全重量の20～40%程度である。しかしてシリカゾルは固形分換算で本発明のコーティング組成物の10～70重量%、好ましくは20～65重量%含有される。すなわち10重量%未満では、耐摩耗性(特にテーパー摩耗)の向上が十分ではなく、耐候性もよくなく、一方、70重量%を超える場合は、成膜が十分になされない虞れがある。しかして(メタ)アクリロキシ基含有アルコキシランの加水分解物、その他のアルコキシランの加水分解物およびシリカゾルの合計量はコーティング組成物の固形分換算で100重量%となる。

本発明のコーティング組成物は上記のような

(A) (メタ) アクリロキシ基含有アルコキシランの加水分解物、(B) その他のアルコキシランの加水分解物、および(C) シリカゾルをそれぞれ所定量ずつ混合し、溶剤で希釈して得ることができるが、(メタ) アクリロキシ基含有アルコキシランとその他のアルコキシランおよびシリカゾルとを混合した後、同時に共加水分解し、さらに溶剤で希釈して得ることもできる。また溶剤は上記のいずれの場合も、加水分解に先立って反応物の中に予め添加しておくことも可能である。

本発明で用いられる溶剤は、コーティング組成物を加熱乾燥して得られる固体分に対し0.25～1.5重量倍量好ましくは0.35～1.4重量倍量のカルビトールアセテートもしくはジアセトンアルコール、または0.015～0.6重量倍量好ましくは0.025～0.5重量倍量のメタクリル酸の少なくとも一つを含有することが必要である。すなわちカルビトールアセテート、ジアセトンアルコール、メタクリル酸の少なくとも一つを含有しない場合は、鋳型と表面薄膜との密

着性が十分でなく、塗膜の乾燥条件が狭い範囲に制限されるばかりでなく、成形品にヒケあるいは成形品の表面にあるべき擦傷性表面薄膜が基材樹脂内部にとり込まれる等の外観欠点が発生しやすい。特に鋳型を途中で洗浄することなく繰り返し使用する場合には、上記欠点が顕著にあらわれ鋳型の繰り返し使用回数が制限される。一方カルビトールアセテートまたはジアセトンアルコールの使用量が固体分に対して1.5重量倍量を超える場合には、コーティング組成物の固化反応が遅れ、成形品の表面薄膜の耐擦傷性不良、耐候性試験における表面薄膜と基材との密着性低下のおそれがある。またメタクリル酸の使用量が固体分に対して0.6重量倍量を超える場合には、鋳型と薄膜との密着力が過剰となり、鋳型に基材樹脂原料を注入して重合し、得られた成形品を鋳型より取り出す際に、成形品取り出しが困難になり、膜が破壊したり成形品が破壊するおそれがあるばかりでなく、上記と同様、成形品表面薄膜の耐候性低下のおそれがある。ここで「固体分に対する重量倍

量」は次の様に定義される。

$$\text{重量倍量} = \frac{\text{使用する溶剤の重量部}}{\text{コーティング組成物の加熱乾燥により得られる固体分重量部}}$$

上記のカルビトールアセテート、ジアセトンアルコール、メタクリル酸の少なくとも1つを含有する溶剤は単独または他の溶剤の1種若しくは2種以上との混合物として用いることができる。これらの溶剤としては、アルコール類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類、エステル類、ハロゲン化物、カルボン酸類、芳香族化合物類、脂肪族炭化水素類などを挙げることができるが、特に好ましくはメタノール、エタノール、n-ブロバノール、イソブロバノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、シクロヘキサノール、イソブチルメチルケトン、ジプロピルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、酢酸メチルセロソルブ、酢酸セロソルブ、メチルジアセトンエーテル、シクロヘキサン、ギ酸、酢酸、酪酸、トルエン、

キシレン、酢酸エチル、酢酸正ブチル、酢酸アミル、ペンタアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル等である。

本発明のコーティング組成物の硬化にあっては、硬化を促進する目的で各種の硬化剤が使用できる。これらの硬化剤としては、例えば、過塩素酸アンモニウム、過塩素酸、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸、スルホン酸、バラトルエンスルホン酸、三フッ化ホウ素及びその電子供与体との錯体、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{ZnCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{SbCl}_5$ 、 $\text{TiCl}_4$ などのルイス酸およびその錯体、酢酸ナトリウム、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸スズ等の有機酸金属塩、ホウフッ化亜鉛、ホウ酸エチル、ホウ酸メチル等のホウ酸有機エステル類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ類、テトラブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン等のチタネートエステル類、プロムアセチルアセトネット、チタニルアセチルアセトネット、アルミニウム

ムアセチルアセトネート、コバルトアセチルアセトネート、ニッケルアセチルアセトネート、銅アセチルアセトネート、マンガンアセチルアセトネート等の金属アセチルアセトネート類、ローブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、グアニジン、ピグアニド、イミタゾール等のアミン類等が挙げられる。これらの硬化剤のうち好ましくは、トリ-n-ブチルアミンなどのようなアミン系硬化剤であり、型の温度が高い場合には、アミン系硬化剤と金属アセチルアセトネート類との組み合わせが特に好ましい。

さらに本発明のコーティング組成物中には、必要に応じて、塗膜表面の摩擦係数向上のためにレベリング剤を添加することができる。レベリング剤としては、市販の、例えば住友スリーエム製「C-431」(商品名)のようなフッ素系界面活性剤や、トーレシリコーン社製「SH-28」(商品名)のようなシリコーン系界面活性剤などを用いることができる。これらのレベリング剤の添加量は少量で十分であり、組成物全体に対し0.01~5

るジエチレングリコールビスアリルカーポネットが好ましい。従って本発明の合成樹脂成形品の製造に用いられる基材樹脂原料としては上記のごとき合成樹脂の常圧で液状の鋳込重合可能な单量体または部分重合体が用いられる。例えばアクリル系合成樹脂の場合、メチル(メタ)アクリレートなどのようなアルキル(メタ)アクリレート単独もしくは2種以上のアルキル(メタ)アクリレートの混合物またはアルキル(メタ)アクリレートを主成分とする他の共重合し得る单量体、例えばヒドロキシ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸塩、塩化ビニル、酢酸ビニル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、無水マイレン酸等との混合物あるいはこれらの部分重合体などが基材樹脂原料となる。

基材樹脂原料の重合開始剤としては、油溶性の過酸化物、アゾ化合物のような公知のラジカル重合開始剤が一般に使用可能である。また、必要に

重量%程度でよい。

また、本発明のコーティング組成物中に、紫外線吸収剤や酸化防止剤などの劣化防止剤、顔料や染料などの着色剤、アルミニナゾル、グラファイト、ガラス繊維、炭素繊維などの充填剤、アルコール可溶性アクリル樹脂を含有させることは任意である。

上記のごとき新規なコーティング組成物は、鋳型の少なくとも一内面に塗布し、あらかじめ加熱乾燥して薄膜を形成したのち基材樹脂原料を注入し、一般的な鋳込み重合を行なう型塗布用として用いられ、これにより優れた表面特性を付与された本発明の耐擦傷性合成樹脂成形が与えられる。本発明に使用される基材樹脂としては、一般に鋳込重合可能な合成樹脂であれば特に限定されないが、アクリル系樹脂、アリルジグリコールカーポネットおよびスチレン系樹脂などが好ましく特にメチルメタクリレート単独重合体、メチルメタクリレートを主成分とする他の共重合し得る单量体との共重合体および「CR-39」として知られ

るジエチレングリコールビスアリルカーポネットが好ましい。従って本発明の合成樹脂成形品の製造に用いられる基材樹脂原料としては上記のごとき合成樹脂の常圧で液状の鋳込重合可能な单量体または部分重合体が用いられる。例えばアクリル系合成樹脂の場合、メチル(メタ)アクリレートなどのようなアルキル(メタ)アクリレート単独もしくは2種以上のアルキル(メタ)アクリレートの混合物またはアルキル(メタ)アクリレートを主成分とする他の共重合し得る单量体、例えばヒドロキシ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸塩、塩化ビニル、酢酸ビニル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、無水マイレン酸等との混合物あるいはこれらの部分重合体などが基材樹脂原料となる。

本発明の合成樹脂成形品は、上記のごときコーティング組成物および基材樹脂原料を用いて、例えば以下のようにして製造される。

まず上記のごときコーティング組成物が、例えばステンレス鋼、無機ガラス板などにより組立てられる通常用いられる鋳型の内面となる部位へ刷毛塗り、スプレー、ロールコーティングなどの適当な手段で、泡やムラのないように均一に塗布される。この際、コーティング組成物の鋳型の内面となる部位への塗布は、かならずしも内面全面に対して行なう必要はなく、例えば片面のみ高い耐摩耗性を有する樹脂成形品を得ようとする場合には、相当する鋳型の一内面にコーティング組成物を塗布すれば足りる。次に100°~140°Cで2~15分間程度加熱乾燥させ鋳型の内面となる部位に0.003~0.1mm、好ましくは0.005~0.03mmの厚さの薄膜を形成する。次に少なく

とも一内面に薄膜を形成させた該鋳型を組立て、その間に上記のごとき基材樹脂原料と重合開始剤との混合物を注入する。基材樹脂原料を常法により重合させた後、鋳型から成形品を剥離すると、鋳型から移行した硬化膜がその表面に付着した合成樹脂成形品が得られる。

このようにして製造される本発明の合成樹脂成形品は、上記のごときコーティング組成物由來の硬化膜、望ましくは0.003~0.1mm厚さの硬化膜が基材樹脂表面に強く密着しており、この硬化膜によりその表面の耐擦傷性は著しく改善されており、長時間曝露後においても耐擦傷性、密着性等にほとんど変化は見られず耐候性も良好なものである。またこの表面は、小歯、凹凸などの外観不良もなく、鋳型の表面を完全に写しとることができ、鋳型からの取外しも容易である。

#### (実施例)

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

なお実施例および比較例により得られた合成樹

シ14重量部（固形分換算5重量部）、メチルトリエトキシシラン233重量部（固形分換算4.5重量部）、メタノールシリカゾル325重量部（固形分換算5.0重量部）およびイソプロピルアルコール130重量部を混合し、20~25°Cの温度下に攪拌しながら0.02N-塩酸150重量部を加えて1時間室温に放置熟成する。これにメタクリル酸6重量部（固形分の0.03重量倍量）、カルビトールアセテート70部（固形分の0.35重量倍量）、ジアセトンアルコール70部（固形分の0.35重量倍量）、シリコーン系界面活性剤、（トーレシリコーン製：SH-28）1.5重量部、1.8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-70.5重量部を加えてコーティング組成物を調製した。

このコーティング組成物を300×400×5mm厚のガラス板の片面にアクリレーターで表面薄膜の厚みが0.005mmになるように均一に塗布し、オープン中で120°Cで5分間加熱乾燥の後、2枚のガラスを表面薄膜が内側となるように対向

脂成形品の性能は以下の方法によって調べられた。

#### 密着性

密着性は基盤目試験により行ない、剥離しない部分の割合を%で示した。

#### 耐擦傷性

耐擦傷性は、試験片の表面に#000のスチールウールの治具を一定荷重(100g/cm)下で押し付け一定速度で50回往復させ擦傷前後の疊価の差を摩耗値とした。なお疊価は次の式によつて表わされる。

$$\text{疊価} = \frac{\text{全光線透過率} - \text{平行光線透過率}}{\text{全光線透過率}} \times 100$$

#### 耐候性

耐候性試験は紫外線曝露試験機（東洋精機製、ALTAS-UVCON）湿潤50°C4時間→70°C紫外線曝露のみ8時間のサイクルで700時間実施し、外観、密着性、耐擦傷性を試験した。

#### 実施例1

アーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラ

させ、間隔が5mmになるように塩化ビニルガスケットで組み立てられたセルにアゾイソブチロニトリル0.5重量%を含むメタクリル酸メチル部分重合体を注入し60°Cで8時間、次いで120°Cで2時間加熱重合させた。冷却後ガラス板から得られた合成樹脂板を剥離すると、表面薄膜は完全にメタクリル樹脂板の方に移行し、かつ表面に凹凸がなく光学歪のないきれいな表面を有する樹脂板が得られた。この樹脂板の密着性を測定したところ100%密着しており、また耐摩耗性を測定した結果、このようなコーティングを行なっていないメタクリル樹脂板の摩耗値が19%であるのに対し、本実施例の樹脂板の摩耗値は0~0.1%であり、ほとんど傷のつかない状態であった。また耐候性試験の結果、外観に異常はなく、密着性100%、摩耗性0%と密着性、耐擦傷性共に性能低下は見られず、優れた耐候性を示した。

#### 実施例2

実施例1で成形品を剥離した後のガラス板を、洗浄することなく鋳型として用いる以外は実施例

1と同様にしてメタクリル樹脂板を成形し、ガラス板より剥離した。このガラス板を洗浄することなく再度鋳型として使用し、上記と同様な方法で樹脂板を成形するという操作を繰り返し、実施例1と合わせて合計5回成形した。この様にして得られた樹脂板は全て表面薄膜が完全に樹脂板の方に移行し、かつ表面に凹凸がなく光学歪のないきれいな表面を有するものであった。これらの樹脂板の密着性を測定したところ全て100%密着しており、また耐摩耗性を測定した結果、全ての樹脂板の摩耗値は0~0.1%であり、ほとんど傷のつかない状態であった。また耐候性試験の結果、全ての樹脂板で外観に異常はなく、密着性100%、摩耗値0%と密着性、耐擦傷性共に性能低下は見られなかった。

#### 比較例1

アーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1.4重量部（固形分換算5重量部）、メチルトリエトキシシラン2.33重量部（固形分換算4.5重量部）、メタノールシリカゾル3.25重量部

分とがまだら模様状に分布し、均一な耐擦傷性をもつ樹脂板が得られなかった。

#### 実施例3

実施例1のコーティング組成物を350×400×10mm厚のガラス板に乾燥後の膜厚が0.005mm程度になるようにスプレー塗装し、出力3kwの遠赤外線乾燥機でヒーター面板温度380°C、雰囲気温度130°C、照射距離70mmおよび加熱時間10分の条件下で加熱後、実施例1と同様に製板したところ表面薄膜は完全にメタクリル樹脂板の方に移行し、かつ表面に凹凸がなく光学歪のないきれいな表面を有する樹脂板が得られた。このコーティング物はスチールウールで強く摩擦しても傷がつかないものであった。

#### 比較例2

実施例2と同様の組成および方法で調製したコーティング組成物を使用し、実施例3と同様の方法で製板したところ、表面薄膜は部分的に基材樹脂内部および基材樹脂表面に移行し、これをスチールウールで強く摩擦したときには、傷つく部分

（固形分換算50重量部）およびイソプロピルアルコール130重量部を混合し、20~25°Cの温度下に攪拌しながら0.02N-塩酸150重量部を加えて1時間室温に放置熟成する。これに酢酸2重量部、ブチルセロソルブ140重量部、シリコーン系界面活性剤（トーレシリコーン性：SH-28）1.5重量部、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-70.5重量部を加えてコーティング組成物を調製した。このコーティング組成物を用いる以外は実施例と同様にしてメタクリル樹脂板を成形した。その後、上記コーティング組成物を用いる以外は実施例2と同様にして上記の成形と合わせて合計3回、成形を繰り返した。1回目および2回目に成形した樹脂板では、表面薄膜は完全に樹脂板の方に移行し、かつ表面に凹凸がなく光学歪のないきれいな表面を有するものであったが3回目に成形した樹脂板では、表面薄膜が部分的に基材樹脂内部および基材樹脂表面に移行し、これをスチールウールで強く摩擦したところ、傷つく部分と傷のつかない部

と傷のつかない部分とがまだら模様状に分布し均一な耐擦傷性をもつ樹脂板が得られなかった。

#### 実施例4~9

コーティング組成物の組成を第1表に示すようになる以外は実施例1と同様にしてメタクリル樹脂板を成形した。得られたメタクリル樹脂板の性能について調べた結果を第1表に示す。いずれの場合も表面に凹凸がなく光学歪のないきれいな面を有する樹脂板が得られ、いずれも密着性100%、摩耗値0~0.1%であった。

#### 比較例3~5

コーティング組成物の組成を第1表に示すようになる以外は実施例1と同様にしてメタクリル樹脂板を成形した。得られたメタクリル樹脂板の性能について調べた結果を第1表に示す。比較例3においては薄膜と基材樹脂との密着性が得られず、比較例4ではガラス板上に表面薄膜を形成できず、また比較例5では表面薄膜は樹脂板に移行するもののテバーモール値が高いばかりでなく耐候性試験において塗膜のクラックが発生した。

## 実施例 1 0

実施例 1 に示すコーティング組成物を、眼鏡レンズ用ガラス型の片面にスプレー法で表面薄膜の厚みが 0.005 mm になるように均一に塗布し、オーブン中で 100°C で 5 分間加熱乾燥の後、オス・メス 2 枚のガラス型を表面薄膜が内側となるように対向させてガスケットにより所望の間隔に組立て、その間にジイソプロピルバーオキシジカーボネート (IPP) 3.0% を含むジエチレングリコールビスアリルカーボネート単量体 (PPG 社「CR-39」) を注入し、電気炉中で徐々に 100°C まで温度を上昇させ、18 時間かけて重合を完了させた。冷却後離型して得られたレンズは、表面薄膜が完全にレンズ表面に移行し、表面が型形状を十分に転写し、光学特性にすぐれ、スチールウール摩擦でも傷のつかない良好なレンズが得られた。

以下余白

第 1 表  
実施例 4 実施例 5 実施例 6 実施例 7 実施例 8 実施例 9 比較例 3 比較例 4 比較例 5

組成: 重量部 (固形分換算 重量%) (固形分に対する重量倍量)		実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 3	比較例 4	比較例 5
MPTM	14(5)	—	28(10)	14(5)	28(10)	56(20)	—	28(10)	14(5)	—
MPMDM	—	75(30)	—	—	—	—	—	—	—	—
MTE	233(45)	259(50)	212(40)	233(45)	320(60)	—	233(45)	—	—	492(95)
GPMTE	—	—	—	—	—	43(15)	—	—	—	—
VTE	—	—	—	—	—	—	24(5)	—	—	—
メタノールシリカゾル	325(50)	130(20)	330(50)	325(50)	—	423(65)	325(50)	861(90)	—	—
イソプロパノールシリカゾル	—	—	—	—	287(30)	—	—	—	—	—
カルビトールアルセテート	70[0.35]	70[0.35]	—	280[1.4]	—	70[0.35]	70[0.35]	100[0.35]	70[0.35]	—
ジアセトンアルコール	70[0.35]	70[0.35]	—	—	70[0.35]	70[0.35]	70[0.35]	100[0.35]	70[0.35]	—
メタクリル酸	20[0.1]	—	100[0.5]	6[0.03]	—	6[0.03]	6[0.03]	8[0.03]	6[0.03]	—
ブチルセロソルブ	—	—	140[0.7]	—	70[0.35]	—	—	—	—	—
<hr/>										
性 能										
密着性 (%)	100	100	100	100	100	100	0	成膜できず	100	—
摩耗値 (%)	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	—	—	0.3	—
耐候性										
外観	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	—	—	—	膜にクラック
密着性 (%)	100	100	100	100	100	100	—	—	—	—
摩耗値 (%)	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	—	—	—	—

MPTM : メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン,

MTE : メチルトリエトキシシラン,

VTE : ビニルトリエトキシシラン,

メタノールシリカゾル : 日産化学製 固形分 30% 粒径 1.0~2.0 m $\mu$ ,

イソプロパノールシリカゾル : 触媒化成製 固形分 30% 粒径 1.0~2.0 m $\mu$ ,

MPMDM : メタクリロキシプロピル (メチル) ジメトキシシラン,

GPMTE : グリシドキシプロピル (メチル) ジメトキシシラン,

## (発明の効果)

以上述べたように本発明は、(A) (メタ) アクリロキシ基含有アルコキシシランの加水分解物、(B) その他のアルコキシシランの加水分解物、(C) シリカゾルより構成される固体分原料と溶剤とよりなり、該溶剤中にカルビトールアセテート、ジアセトンアルコールまたはメタクリル酸の少なくとも1つを含有する新規なコーティング組成物、および該コーティング組成物を鋳型の少なくとも一内面に塗布し、あらかじめ加熱乾燥して薄膜を形成したのち、基材樹脂原料を注入し重合を行なって形成される、少なくとも一表面が上記コーティング組成物由來の硬化膜により被覆されていることを特徴とする合成樹脂成形品を提供するものであるから、曝露後の耐擦傷性、密着性の低下もなく、耐擦傷性、外観性および耐候性に優れた物品が得られるばかりでなく、該コーティング組成物の溶剤中に少なくとも1つ含まれるカルビトールアセテート、ジアセトンアルコール、メタクリル酸の働きにより、鋳型内表面に形成され

る薄膜と鋳型との密着性が向上し膜形成条件を広範囲にとることができる。すなわち本発明のコーティング組成物を使用することにより、ヒケあるいは表面薄膜の部分的な基材樹脂内部への取り込まれなどの製品欠点を減少することが可能になるとともに、生産条件の安定化を達成することが可能になる。特に鋳型を途中で洗浄することなく繰り返し使用して成形する場合に上記の効果は顕著であり、鋳型の繰り返し使用回数が大巾に増えるなど、生産合理化に大きな効果を發揮する。

以上のように、本発明により、例えば自動車用グレージング(はめ込み窓)および外装部品、屋外各種カバー類、建築用グレージングおよびドームなどに対し粉塵などの衝突によるキズの発生あるいは清掃ないし洗車時などのモップ、ワイパー等によるキズの発生を抑え長期間透明性あるいは光沢を維持した合成樹脂成形品を提供できる。さらに、眼鏡レンズ、カメラレンズなどでは、特に多焦点レンズなど複雑な形状に対しても、成形品への硬化塗料の浸漬塗り、スプレー塗りなどで発

生する塗りムラ、タレ、ブツなどの欠陥を解消して外観良好な製品が得られるだけでなく、硬質膜を厚くできることにより耐すり傷、耐薬品、耐曲げクラック性などが大幅に改善できる。また本発明の合成樹脂成形品は、何ら繁雑な処理工程を必要とせず、一般的な鋳込重合法に若干の変更を加えるのみで成形と同時に被覆形成されるために製造面においても有利である。

特許出願人 協和ガス化学工業株式会社